

Rec'd PCT/PTO DEC 2003

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 7 月 17 日 (17.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/057796 A1

- (51) 国際特許分類: C09K 11/00, 11/08, C03C 14/00, C04B 14/22, 14/30, 14/36, 16/04, 20/00, 26/00, C08L 33/04 // C04B 111:80
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/13819
- (22) 国際出願日: 2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2001-401992  
2001 年 12 月 28 日 (28.12.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社アベイラス (AVAILYS CORPORATION) [JP/JP]; 〒102-0085 東京都千代田区六番町 7-4 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 斎藤 研一郎 (SAITO, Kenichiro) [JP/JP]; 〒292-0043 千葉県木更
- 津市 東太田 4-1 0-1 7 Chiba (JP). 酒井 三枝子 (SAKAI, Mieko) [JP/JP]; 〒102-0085 東京都千代田区六番町 7-4 株式会社ドベル内 Tokyo (JP). 山梨 有代 (YAMANASHI, Sumiyo) [JP/JP]; 〒133-0055 東京都江戸川区西篠崎 2-2 3-1 0 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒150-0042 東京都渋谷区宇田川町 3 7-1 0 麻仁ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, ID, JP, KR, MX, NO, RU, SG, US, ZA.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HIGHLY LUMINOUS LIGHT-EMITTING MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: 高蓄光発光材とその製造方法

(57) Abstract: A luminous light-emitting material in which luminous light-emitting pigment ingredients are mixed in a transparent base material and cured therein. The light-emitting performance such as the light emission at a predetermined brightness for a long time can further be improved by setting the viscosity of the transparent base material to be not less than 1 Pa·s (at 20 °C), and setting the content of the transparent base material to be in a range of 7 to 95 wt.%, and taking into consideration the relationship between the state of the structure of the formed body and the light-emitting performance.

(57) 要約:

透明性母材に蓄光発光性顔料成分が混合されて硬化されている蓄光発光材であって、透明性母材の粘度は 1 Pa·s 以上 (20 °C) であり、透明性母材はその割合が 7 ~ 95 重量% の範囲であることと、成形体の組織状態と発光性能との関係を考慮して発光をより長時間所定の輝度で持続する等の発光性能をさらに向上させる。

WO 03/057796 A1

## 明 細 書

### 高蓄光発光材とその製造方法

#### 技術分野

この出願の発明は高蓄光発光材とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、建築、土木用の仕上材や各種の表示材、これを用いた設備等として有用な、極めて高い蓄光発光性能を有し、長時間にわたって高い視認性効果を維持可能とする、新しい高蓄光発光材とその製造方法に関するものである。

#### 背景技術

従来より、天然石を粉砕し、これを樹脂等に混合して固化させた人造石が知られている。そして、この人造石について、大理石、御影石等の天然石調の意匠を持ち、しかも硬度、強度にも優れたものとするための工夫が様々に行われてきている。

このような人造石の機能、性能向上の一つの試みとして、蓄光発光性物質を用いて発光機能を付与することが提案されている。

たとえば、無機質充填材および合成樹脂とともに蓄光発光性顔料を含有し、全体量の約50重量%以上を無機質充填材とした発光性タイルが提案されている（特開昭60-137862号公報）。たとえばこの発光性タイルについては、平均粒径が0.2mm以上の無機質充填材として珪砂75重量%と、重量比で25/75のMMA重合体/MMAモノマーとからなるシロップ15重量%、並びに蓄光発光性顔料9重量%との組成物を成形硬化させて3～5mmの板厚としたものが提示されている。

しかしながら、たとえば上記のような蓄光発光性顔料を含有させた発光材料の場合には、D65常用光源200Lx照射による飽和状態

から人が物の輪郭を確認できる下限値としての  $3 \text{ mcd/m}^2$  の輝度まで発光が維持できるのはたかだか数時間であって、上記の提案（特開昭 60-137862 号公報）では 1 時間にとどまっている。

また、初期輝度、すなわち停電時の避難誘導のために必要と考えられる 15 分間程度の間の鮮明な視認のための輝度も十分なレベルではないという問題があった。

そして蓄光発光性顔料の配合にもかかわらず、発光が可能とされるのは、材料の表面もしくはせいぜい 1 mm 程度の表面からの深さまでであって、それ以上では、成形体の内部に含まれた蓄光発光性顔料は全く作用しないという欠点があった。

このため、発光の厚みが得られず、発光時間の延長も難しいというような、前記のと通りの発光性能についての基本的な問題があった。

実際、このような問題点が存在することから、たとえば地下街における停電時の避難誘導ガイド等としてその機能が注目されている蓄光発光性が実用的に生かされているのは蓄光発光性顔料含有の塗料や樹脂テープもしくは樹脂フィルムに限られているが、それも上述の問題から十分に機能しているとは言えなかった。

そして、蓄光発光性顔料は高価なものであり、少量の添加でも全体コストを 3 ~ 100 倍にまで上昇させるため、蓄光発光性顔料を実際には発光に寄与しない部分として人造石に含有することはコスト的にも実用的ではない。

このようなことから、従来の蓄光発光性材については、その性能、そして用途が極めて限られたものとなっていた。

以上のような状況に鑑みて、この出願の発明者らは、無機質な骨材や充填材を樹脂とともに含有する材料として、高強度で高硬度、しかも深みのある天然石材調の色合いを実現するとともに、より少ない蓄光発光性顔料を含有させて、厚みのある発光を可能として、外形厚みをより効率的に利用することができ、しかもより長時間の発光を可能

とする材料を提案した（たとえば、WO 98 / 3 9 2 6 8 , 9 8 / 3 5 9 1 9）。

これらの提案においては、無機質骨材や充填材として、その平均粒径が大きく異なる複数群の無機質材を特定の配合割合で使用することや、粒径の大きな群の無機質材として透明性のものを用いること、そして蓄光発光性顔料は、より粒径の小さな群の一つとして配合するか、あるいは、これらを粒径の大きな群の透明性無機質材の粒子表面にあらかじめ焼付け等によって被覆しておくことを本質的な特徴としている。

そして、これらの提案は、蓄光発光性顔料等による発光に寄与する厚みの増大は、人造石等の成形体の内部組織の制御によって可能になるとの新しい知見に基づくものであった。

実際、この出願の発明者らの提案に基づく人造石においては、 $3 \text{ mcd/m}^2$ の輝度を8時間程度以上持続することを可能としている。

そしてその後の検討において、この出願の発明者らは、発光をより長時間所定の輝度で持続する等の発光性能のさらなる向上を図ること、特に人造石等の成形体の組織状態と発光性能との関係を制御することにより発光性能の向上を図ることを大きな課題としてきた。

#### 発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、第1には、透明性母材に蓄光発光性顔料成分が混合されて硬化されている蓄光発光材であって、透明性母材の粘度は $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上（ $20^\circ\text{C}$ ）であり、透明性母材はその割合が7～95重量%の範囲であることを特徴とする高蓄光発光材を提供し、第2には、その際の蓄光発光性顔料成分の平均粒径が $10 \sim 2000 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする高蓄光発光材を、第3には、透明性母材は樹脂またはガラスもしくはその両者であることを特徴とする高蓄光発光材を提供す

る。

また、第4には、この出願の発明は、上記の高蓄光発光材において、蓄光発光性顔料とともに他の顔料成分が配合されていることを特徴とする高蓄光発光材を提供し、第5には、蓄光発光性顔料成分(A)と他の顔料成分(B)との重量配合比が $B/A$ として3.0以下であることを特徴とする高蓄光発光材を、第6には、他の顔料成分として、白色顔料、黄色顔料およびオレンジ色または赤色顔料のうちの少なくとも1種が配合されていることを特徴とする高蓄光発光材を、第7には、白色顔料がジルコニウムの酸化物もしくは複合酸化物であることを特徴とする高蓄光発光材を提供する。

さらにこの出願の発明は、第8には、以上の高蓄光発光材において、透明性骨材が配合されていることを特徴とする高蓄光発光材を提供し、第9には透明性母材(C)と透明性骨材(D)との重量配合比が $D/C$ として0.1~6の範囲であることを特徴とする高蓄光発光材を提供する。

そして、この出願の発明は、第10には、高蓄光発光材の製造方法であって、透明性母材に蓄光発光性顔料成分、もしくは蓄光発光性顔料成分とともに他の顔料成分および透明性骨材のうちの少なくとも1種を混合してペースト、モルタルまたは粘稠物を調製し、これを成形硬化することを特徴とする高蓄光発光材の製造方法を提供し、第11には、ペースト、モルタルまたは粘稠物の単位体積当りの気泡含有率を2%以下に混合調製することを特徴とする高蓄光発光材の製造方法を、第12には、常圧から50kPa以上減圧した雰囲気下で混合調製することを特徴とする高蓄光発光材の製造方法を、第13には、混合容器内面および攪拌羽根表層部の少なくとも一方が透明もしくは白色の被覆材で被覆された混合装置において混合調製することを特徴とする高蓄光発光材の製造方法を提供する。第14には、透明性母材の粘度は $1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上(20℃)であることを特徴とする高蓄光発光材の

製造方法を、第15には、透明性母材は樹脂またはガラスもしくはその両者であることを特徴とする高蓄光発光材の製造方法を、第16には、蓄光発光性顔料成分の平均粒径が $10 \sim 2000 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする高蓄光発光材の製造方法を、第17には、透明性母材の割合が $7 \sim 95$ 重量%の範囲であることを特徴とする高蓄光発光材の製造方法を、第18には、蓄光発光性顔料成分(A)と他の顔料成分(B)との重量配合比が $B/A$ として $3.0$ 以下であることを特徴とする高蓄光発光材の製造方法を、第19には、透明性母材(C)と透明性骨材(D)との重量配合比が $D/C$ として $0.1 \sim 6$ の範囲であることを特徴とする高蓄光発光材の製造方法を提供する。

以上のとおりのこの出願の発明は、蓄光発光性顔料を含有する蓄光発光材について、蓄光発光性能の向上を図るとのこの出願の発明者による詳細で多面的観点からの検討によって得られた、大粒径の蓄光発光性顔料を高粘性の透明性母材に均一分散させることにより高性能の蓄光発光成形体を実現することができるとの知見、並びに気泡や異物の混入を防止することでさらなる高性能化が図られるとの知見に基づいて完成されたものである。このような知見、そしてこの出願の発明は、従来からは想定することも予見することも全くできないものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

この出願の発明が提供する高蓄光発光材は、基本的に次の成分組成を有している。

- ・透明性母材
- ・蓄光発光性顔料成分

そして、この発明の高蓄光発光材は、次の成分を有してもよい。

- ・他の顔料成分
- ・透明性母材

もちろん、これ以外にも、発明の目的、効果を阻害しない限り、硬化触媒や硬化助剤、粘度調整剤、紫外線劣化防止剤、抗菌剤等を適宜に添加配合してもよいことは言うまでもない。

まず、この出願の発明において透明性母材に混合される蓄光発光性顔料については、従来公知のもの、そして市販されているものをはじめ各種のものの使用が考慮される。たとえばアルミン酸ストロンチウム系物質や硫化亜鉛等物質等である。これらの蓄光発光性顔料は、その平均粒径は、 $10\mu\text{m}$ 以上のものを使用できるが、この出願の発明においては、より好ましくは $30\sim2000\mu\text{m}$ 、さらには $100\mu\text{m}\sim2000\mu\text{m}$ のより大粒径のものが好適に使用される。

従来では、このような大きな粒径の蓄光発光性顔料を用いることは容易ではなかった。蓄光発光材の板材厚み方向に均一に蓄光発光性顔料を分散させることが難しく、蓄光発光作用は片側面近傍に偏在することになりやすいからであった。

大粒径の蓄光発光材が使用可能とされることが、蓄光発光性顔料にはより大きなエネルギーが吸収されてこれが長時間の発光持続を可能とすることになる。

蓄光発光性顔料の配合については、通常は、目的とする蓄光発光材成形体の全体重量の5重量%以上とすることが好ましい。5重量%未満の場合には、所要の十分な蓄光発光機能が得られにくい。

この出願の発明においては、一般的な蓄光発光機能の目安として、D65常用光源200Lx照射による飽和状態から人が物の輪郭を視認することのできる下限値としての $3\text{mcd}/\text{m}^2$ 輝度まで発光が持続する時間が8時間以上とすることが考慮されることから、この観点から、蓄光発光性顔料成分の透明性母材への混合割合が、他の配合成分との組合わせも考慮して選択されることになる。

以上の蓄光発光作用を可能とするために、この出願の発明においては、透明性母材として、その粘度が $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) 以上の粘度の高いものを使用する。高粘度の透明性母材の使用によって、比較的大粒径の蓄光発光性顔料が板材の厚み方向にも均一に分散可能になる。

透明性母材については、光透過性が高いものであれば白色や、その他の色調を有していてもよい。一般的には、その光透過性は、紫外線透過率が70%以上、さらには85%以上のものが好適に用いられる。このような透明性母材は、樹脂やガラス等であってよく、樹脂の場合には、たとえばPMMAやその変性樹脂等のメチルメタクリレート(MMA)系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂等が好適に使用されるが、ポリカーボネート系樹脂やポリプロピレン等のオレフィン系樹脂であってもよい。

ここで、透明性母材の粘度とは、成形硬化前において蓄光発光性顔料が混合される樹脂のシロップやペースト、モルタル等の液状体あるいは粘稠体、もしくは溶融物の状態にあるものの粘度を意味しており、樹脂のシロップやペーストの場合には、ポリマーとオリゴマー、モノマーとの混在した状態であってもよい。

たとえばMMA樹脂の場合には、MMAポリマーとMMAモノマーとの混在状態にあるシロップ（たとえば、三菱レーヨン株式会社や、三井化学株式会社、株式会社クラレ製等のもの）として考慮され、その粘度はMMAポリマーの含有率との関係として、表1のように例示される。



表 1

粘 度 Pa · s (20℃)	MMAポリマー 含有率 (wt%)
1. 5	2 5
2. 0	2 7
3. 3	2 9
5. 5	3 1
10. 0	3 3
14. 0	3 5

この出願の発明で粘度  $2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) 以上の樹脂を用いることは、従って、液状物あるいは粘稠物、もしくは熔融物としての

- (1) 樹脂 (ポリマー) そのもの
- (2) ポリマーとモノマーとの混在状態
- (3) ポリマーとオリゴマーとの混在状態
- (4) オリゴマーとモノマーとの混在状態
- (5) ポリマー、オリゴマー、およびモノマーの混在状態

の少なくともいずれの、粘度  $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) 以上のものを用いることを意味している。

ただ、粘度が過剰に高い場合には、実際的には透明性母材中への混合、分散の操作、作業が著しく困難になる。このため、一般的な目安としては、限定的ではないが、粘度の上限は  $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) 程度までを考慮することができる。

これらの透明性母材は、この発明が提供する蓄光発光材の用途に応じて、たとえば必要とされる強度や耐候性、耐水性、耐摩耗性等の物理化学的性能を勘案してその種類が選択されることになる。

透明性母材については、蓄光発光材の全体重量を基準として、7～95重量%の範囲にあるように使用される。7重量%未満の場合には

、無機質粒子としての蓄光発光性顔料やその他の顔料、さらには骨材を分散して結合保持するマトリックス材としての機能が低下、もしくは失われることになる。所要の強度等の物理化学的性能が充分なものとならず、ひいては蓄光発光作用が所要のものにならないという問題を生じる。一方、95重量%を超える場合には蓄光発光性能が顕著に低下することになる。

この出願の発明の蓄光発光材においては、蓄光発光性顔料成分とともに他の顔料成分も適宜に混合されてよい。この場合の蓄光発光性顔料成分(A)と他の顔料成分との重量比については、一般的には、 $B/A$ として3.0以下であることが好ましい。 $B/A$ が3.0を超える場合には、他の顔料成分、その多くは無機質粒子であるが、これによって蓄光発光性顔料成分が隠蔽されてしまい外部からの光の吸収による蓄光とこれによる発光作用が阻害されることになる。

他の顔料成分としては様々な色調のものであってよいが、たとえば代表的には、白色顔料、黄色顔料、オレンジまたは赤色の顔料が例示される。白色顔料としては、たとえば酸化ジルコニウム系顔料、酸化チタン系顔料、水酸化アルミニウム系顔料等が例示される。なかでも、ジルコニア(酸化ジルコニウム)や珪酸ジルコン等の酸化物や複合酸化物からなる白色顔料は、光の隠蔽力が他のものに比べて小さいため蓄光発光効果の点ではより好ましいものである。

黄色顔料としては、たとえばクロムイエロー、カドミウムイエロー、ニッケルチタンイエロー等が、オレンジまたは赤色の顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、モリブデンレッド、等が例示されることになる。もちろん、これ以外にも、青、緑、黒等の様々なものが考慮される。

これらの他の顔料成分については、その平均粒径は一般的には0.1  $\mu\text{m}$ から70  $\mu\text{m}$ 程度までの範囲とするのが好ましい。1.0  $\mu\text{m}$ 、さらには0.1  $\mu\text{m}$ 以下の小さな粒径では、その混合によって、蓄

光発光性顔料成分を隠蔽しやすなるからである。

以上のような無機顔料とともに、またはこれらとは別に、有機顔料が適宜に配合されてもよいことは言うまでもない。また、この出願の発明の蓄光発光材においては、透明性の骨材、たとえば珪石、ガラス、水晶、熔融シリカ等が混合されてもよい。これらの透明性骨材（D）については、透明性母材（C）との重量配合比D／Cとして、0.1～6の範囲とすることが一般的に好ましい。

透明性骨材は、蓄光発光材の成形硬化体に所要の強度や耐摩耗性等の物理的性能を付与向上させるために有効であるだけでなく、その透明性によって、粒子内部での光の透過とその表面界面での光の乱反射機能とによって、蓄光発光性顔料の蓄光発光作用を増幅する役割を果たすものとして有効でもある。

ただ、透明性母材への配合が0.1重量倍未満の場合にはその増幅機能はあまり期待できない。一方、6重量倍を超える場合には、蓄光発光材の成形体の強度等を損うことになるため好ましくない。

また、透明性骨材については、その粒径としては0.1mm以上、さらには0.3mm以上で、成形硬化体の厚みの1／3以下であることが好ましい。

これらの透明性骨材以外にも、無機質の充填材が配合されてもよい。その粒径としては0.1mm未満であって、たとえば熔融シリカ粉、石英（珪石）粉、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、プラスチック粉、ガラス粉等である。

この出願の発明の蓄光発光材は、たとえば以上のとおりの透明性母材に蓄光発光性顔料成分、もしくはこれに他の顔料成分や透明性骨材のうちの1種以上も含めた成分を混合してペースト、モルタルまたは粘稠物を調製し、これを成形硬化することによって製造されることになる。

このような製造方法においては、上記混合による調製が極めて重要な要件となる。特に、蓄光発光性顔料として比較的大粒径のものと、これを均一に分散させるマトリックスとして粘性の高い透明性母材を使用する場合には特に重要である。

まず強調されることは、この出願の発明によって、上記の調製は、ペースト、モルタルまたは他の粘稠物の単位体積当りの気泡含有率を2%以下とすることを特徴とする方法が提供される。

混合調製時には、通常攪拌が行われるが、この攪拌の条件を、気泡含有率2%以下になるようにすることである。攪拌装置の選択、攪拌時の回転数、攪拌時の雰囲気等がコントロールされることになる。

攪拌混合にともなって気泡が生成するが、蓄光発光性顔料成分よりも比較的小粒径の顔料成分や比重の小さい顔料成分は、気泡の残存にともなって混合調製物の成形時や表面部に浮き上がり、蓄光発光性顔料成分を隠蔽しやすいという問題が生じる。時に混合調製物の単位体積当りの気泡含有率が2%を超えるとこの隠蔽による不具合は無視できないものとなる。

このような気泡含有率の制御のためには、常圧から50kPa以上減圧した雰囲気下で混合調製することが有効である。透明性母材がガラスの場合には減圧度をより大きくすることが好ましい。この減圧雰囲気下で混合することで、気泡の残存は効果的に抑制することができる。減圧度が小さいとその効果は充分ではない。

なお、上記の気泡含有率については、たとえば容器内に充填した後、に雰囲気を常圧から0気圧まで減圧した場合の体積減少率を測定する方法によって測定することができる。

また、蓄光発光性性能の向上のためには、混合調製時のコンタミ（異物混入）を抑えることも有効である。特に、攪拌装置からの金属等の異物の混入は極力抑えることが好ましい。

そのためには、この出願の発明においては、混合装置を構成する混

合容器の内面や攪拌羽根の表面硬が顔料や透明性骨材の硬さよりも大きいものとするのが有効であるが、便法としては、混合容器の内面や攪拌羽根が透明もしくは白色の被覆材によって被覆されたものを用いることも有効である。この被覆材によって、たとえ微量の異物混入があっても、蓄光発光性能にはほとんど、もしくは全く影響を及ぼすことがない。

透明もしくは白色の被覆材としては、たとえばアルミナの溶射膜やセラミックプレートの貼り付け、ガラス、シリコンゴム、シリコン樹脂、フッ素樹脂、MMA系樹脂等が例として挙げられる。

以上のようにして混合調製されたペースト、モルタルあるいは他の粘稠物の形態の混合物は、型枠への打設等の適宜な手段によって成形されて硬化される。これによって、所定の形状の成形硬化体としてこの出願の発明の蓄光発光材が得られることになる。

なお、成形硬化体において、その表面部に蓄光発光性顔料以外の他の顔料成分が成形打設時の浮上がり等によって偏在し、隠蔽が無視できない場合には、成形硬化体表面の切削や、ウォータージェット噴射処理により隠蔽層（部）を効果的に除去することができる。

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく実施の形態について説明する。

なお、以下の実施例においての蓄光発光性能の評価は、JIS「蓄光安全標識板」Z9100-1987に準拠して、D65常用光源で200Lx（ルクス）を飽和状態になるまで照射した後に、輝度が3mcd/m<sup>2</sup>になるまでの時間をもって評価基準としている。

もちろん、以下の例によって発明が限定されることはない。

## 実施例

### <実施例1>

MMAポリマーとMMAモノマーとが混在するMMA樹脂シロップ

としてMMAポリマーの含有率と粘度とが異なるものを各種用意し、このものに、以下の配合（重量）比となるように蓄光発光性顔料成分等を混合した。

MMA樹脂シロップ 35.5

樹脂硬化剤 0.5

アルミン酸ストロンチウム系 50.0

蓄光発光性顔料

((株) 根本特殊化学製、平均粒径 100  $\mu\text{m}$ )

水酸化アルミニウム 14.0

(平均粒径 10  $\mu\text{m}$ )

混合は0.1気圧の減圧雰囲気条件下に行った。その際に混合調製物の単位体積当りの気泡含有率を1%以下になるようにした。

得られた混合調製物を、厚み5mmの板状体に注型成形して硬化させた。

成形硬化体について、前記のとおり、3mcd/ $\text{m}^2$ の輝度になるまでの時間を測定し、蓄光発光性能を評価した。その結果を表2に例示した。

表 2

MMA樹脂シロップ 粘度Pa·s (20°C)	3mcd/ $\text{m}^2$ までの 時間 (Hr)
0.5	3
1.0	8
1.5	9
2.0	10
6.0	14
10.0	14

表2より、樹脂シロップの粘度が $1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) 未満の場合には、 $3 \text{ mcd}/\text{m}^2$ までの時間が8時間を超えることが難しいことがわかる。一方、 $1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) 以上の場合には、8時間を超え、14時間以上にも達することがわかる。

### <実施例2>

実施例1において、MMA樹脂シロップの粘度 $6.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) のものを用い、アルミン酸ストロンチウム系蓄光発光性顔料の平均粒径の異なるものを用いて、同様にして成形硬化体を得た。

各々のものについて、 $3 \text{ mcd}/\text{m}^2$ までの時間を測定した。その結果を表3に例示した。

表 3

平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	$3 \text{ mcd}/\text{m}^2$ までの 時間 (Hr)
5	3
10	8
30	9
50	11
100	14
150	18
300	22

大粒径の蓄光発光性顔料成分の使用によって極めて顕著な蓄光発光性能の向上が実現されることが確認された。一方、 $10 \mu\text{m}$ 未満の場合には $3 \text{ mcd}/\text{m}^2$ までの時間が8時間を超えることがないことも確認された。

### <実施例3>

実施例1において、MMA樹脂シロップの粘度 $6.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $20^\circ\text{C}$ )

0℃) のものを用い、混合時の雰囲気を変更し、また混合装置を変更して攪拌混合を行った。

各々の場合の  $3 \text{ m c d} / \text{m}^2$  に至るまでの時間を測定し、その結果を表 4 に例示した。表 4 における減圧度 (k P a) は常圧からの減圧した度合いを示している。

なお、混合装置 A、B、C は次のものを示している。

A : 混合容器内面、攪拌羽根ともにステンレス製

B : A において攪拌羽根表面のみシリコンゴム被覆

C : A において混合容器内面、攪拌羽根表面ともにシリコンゴム被覆

表 4

減圧の度合い (k P a)	混合装置	$3 \text{ m c d} / \text{m}^2$ までの 時間 (H r)
90	A	14
80	A	14
60	A	13
50	A	8
30	A	7
50	B	10
60	B	15
80	C	18

50 k P a 以上減圧することが有効であることと、混合装置内面と攪拌羽根表面のシリコンゴム被覆が良好な性能を与えることが確認された。

#### <実施例 4>

MMA ポリマーと MMA モノマーとが混在する MMA 樹脂シロップ



(粘度  $6.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $20^\circ\text{C}$ )) を用意し、このものに以下の配合 (重量) 比となるように蓄光発光性顔料成分等を混合した。

MMA樹脂シロップ 35.5

樹脂硬化剤 0.5

アルミン酸ストロンチウム系 54.0

蓄光発光性顔料

((株) 根本特殊化学製、平均粒径  $150 \mu\text{m}$ )

他の顔料 10.0

(平均粒径  $30 \mu\text{m}$ )

各種の顔料を用いた場合の成形硬化体について、実施例 1 と同様に製造し、 $3 \text{ mcd}/\text{m}^2$ までの時間を測定した。その結果を表 5 に例示した。

表 5

他 の 顔 料	$3 \text{ mcd}/\text{m}^2$ までの時間 (Hr)
酸化チタン	8
水酸化アルミニウム	15
酸化チタン (50) : 水酸化アルミニウム (50)	10
ジルコニア	18
ジルコニア (50) : 水酸化アルミニウム (50)	17

白色顔料としてのジルコニアはその隠蔽性が小さいことから蓄光発光性能に優れていることがわかる。

#### <実施例 5>

実施例 4 において、他の顔料として水酸化アルミニウムを用い、蓄光発光性顔料 (A) と水酸化アルミニウム顔料 (B) との配合重量比を変更した場合の  $3 \text{ mcd}/\text{m}^2$ までの時間について評価した。その結

果を表 6 に例示した。

表 6

重 量 比 (B/A)	3 m c d / m <sup>2</sup> までの時間 (H r)
0. 1 5 0	1 5
0. 1 8 5	1 5
1. 0 5	1 4
2. 2 5	9
3. 5 4	6

重量比 B / A が 3 を超える場合に急激に蓄光発光性能が低下することが確認された。

<実施例 6>

実施例 4 において、他の顔料として水酸化アルミニウムを用い、各成分の配合重量比を変更した場合の 3 m c d / m<sup>2</sup>までの時間を測定した。その結果を表 7 に例示した。

表 7

MMA樹脂 シロップ／	蓄光発光性 顔料	水 酸 化 アルミニウム	3 m c d / m <sup>2</sup> までの 時間 (H r)
10.2	59.0	30.0	1 4
22.5	43.0	20.0	1 5
35.5	54.0	10.0	1 5
68.6	25.0	5.4	9
95.0	4.5	0	6
98.0	1.7	0	2

透明性母材の割合が95%を超える場合には蓄光発光性能の低下が著しいことがわかる。透明性母材が95%の場合であっても、大きな径の蓄光発光性顔料を使用することによって3 mcd/m<sup>2</sup>までの時間が6時間の結果が得られている。このことも、これまでは全く予想でしなかったのである。また7%未満の場合には破断が生じ、成形硬化体を得ることが困難であった。

#### <実施例7>

他の顔料として水酸化アルミニウムを用いる場合の実施例4において、MMA樹脂シロップに代えて、シリコーン樹脂（信越化学製、KE1310S）を用いて成形硬化体を得た。このものの粘度は、約50 Pa・s（20℃）である。

このものの3 mcd/m<sup>2</sup>までの時間は14時間であった。良好な蓄光発光性能が得られることが確認された。

#### <実施例8>

実施例4において他の顔料として水酸化アルミニウムとし、アルミン酸ストロンチウム系蓄光発光性顔料の配合を24.0とし、透明性骨材として平均粒径50 μmの珪石粉を30.0の割合で配合した。

このものの3 mcd/m<sup>2</sup>までの時間は、蓄光発光性顔料の配合を大きく減らしたにもかかわらず、約13時間と良好であった。

透明性母材（C）とこの骨材（D）との重量比は0.845であったが、この重量比を変更したところ、蓄光発光性能の変化は次の表8のとおりであった。

表 8

重 量 比 (D/C)	3 mcd/m <sup>2</sup> までの時間 (Hr)
0.584	12
0.613	13
0.845	13
1.54	14
3.32	14
4.85	10
5.95	8
6.82	5

## &lt;実施例 9&gt;

表 9 のとおりの配合重量割合で、透明性母材として高粘度シリコンゴム（信越化学製、KE1603）粘度 70 Pa・s（20℃）を、また、アルミン酸ストロンチウム系蓄光発光性顔料（（株）根本特殊化学製、平均粒径 150 μm）を用い、透明性骨材としての珪石粉（粒径 1 mm 未満並びに 1～2・3 mm の 2 種類）を配合した場合と配合しない場合とについて、実施例 1 と同様にして板状体を注型成形して硬化させた。これによって、厚さ 1 mm、3 mm、並びに 5 mm の成形品を製造した。

蓄光性能を評価したところ、表 9 のとおりの結果が得られた。この結果から、蓄光発光性顔料の配合が少量で、かつ成形厚みが薄い場合でも高蓄光性能が得られることがわかる。さらに詳しくは、珪石粉の粒径が大きいものが小さいものよりやや高性能であること、成形品の厚みが厚いものがより高性能であるが、3 mm 以上であればほぼ同性能であること、珪石粉を配合したものが、これを配合しないものより高性能であることが確認される。

表 9

試験No.	配 合				成形品	蓄 光 性 能	
	母 材	蓄 光 材	透 明 性 珪 石 粉			初期輝度cd	3 mcd/m <sup>2</sup>
A-1	KE1603	平均粒径150μ	1~2.3mm	1mm未満	厚さ	0.3316	15H
A-2	65	15	20		5mm	0.3387	14H15M
A-3	65	15		20	3mm	0.31	13H15M
A-4	65	15		20	1mm	0.2009	7 H45M
B-1	60	8	32		5mm	0.2452	11H15M
B-2	60	8		32	5mm	0.2307	10H15M
B-3	60	8		32	3mm	0.1904	9 H15M
B-4	60	8		32	1mm	0.1058	6 H
C-1	85	15			5mm	0.332	13H45M
C-2	85	15			3mm	0.2679	11H15M
C-3	85	15			1mm	0.1661	9 H
D-1	92	8			5mm	0.2186	10H30M
D-2	92	8			3mm	0.1703	9 H30M
D-3	92	8			1mm	0.09575	5 H45M

### 産業上の利用可能性

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、大粒径の蓄光発光性顔料を高粘性の透明性母材に均一分散させることにより高性能の蓄光発光成形体を実現することができる。また、気泡や異物の混入を防止することでさらなる高性能化が図られる。

これによって、従来からは想定することも予見することも全くできない新しい蓄光発光材が提供される。

## 請求の範囲

1. 透明性母材に蓄光発光性顔料成分が混合されて硬化されている蓄光発光材であって、透明性母材の粘度は $1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上（ $20^{\circ}\text{C}$ ）であり、透明性母材はその割合が $7\sim 95$ 重量%の範囲であることを特徴とする高蓄光発光材。
2. 蓄光発光性顔料成分の平均粒径が $10\sim 2000\mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項1の高蓄光発光材。
3. 透明性母材は樹脂またはガラスもしくはその両者であることを特徴とする請求項1または2の高蓄光発光材。
4. 請求項1ないし3のいずれかの高蓄光発光材であって、蓄光発光性顔料とともに他の顔料成分が配合されていることを特徴とする高蓄光発光材。
5. 蓄光発光性顔料成分（A）と他の顔料成分（B）との重量配合比が $B/A$ として $3.0$ 以下であることを特徴とする請求項4の高蓄光発光材。
6. 他の顔料成分として、白色顔料、黄色顔料およびオレンジ色または赤色顔料のうちの少くとも1種が配合されていることを特徴とする請求項4または5の高蓄光発光材。
7. 白色顔料がジルコニウムの酸化物もしくは複合酸化物であることを特徴とする請求項6の高蓄光発光材。
8. 請求項1ないし7のいずれかの高蓄光発光材であって、透明性骨材が配合されていることを特徴とする高蓄光発光材。
9. 透明性母材（C）と透明性骨材（D）との重量配合比が $D/C$ として $0.1\sim 6$ の範囲であることを特徴とする請求項8の高蓄光発光材。
10. 高蓄光発光材の製造方法であって、透明性母材に蓄光発光性顔料成分、もしくは蓄光発光性顔料成分とともに他の顔料成分および

透明性骨材のうちの少くとも１種を混合してペースト、モルタルまたは粘稠物を調製し、これを成形硬化することを特徴とする高蓄光発光材の製造方法。

１１．ペースト、モルタルまたは粘稠物の単位体積当りの気泡含有率を２％以下に混合調製することを特徴とする請求項１０の高蓄光発光材の製造方法。

１２．常圧から５０ｋＰａ以上減圧した雰囲気下で混合調製することを特徴とする請求項１０または１１の高蓄光発光材の製造方法。

１３．混合容器内面および攪拌羽根表層部の少くとも一方が透明もしくは白色の被覆材で被覆された混合装置において混合調製することを特徴とする請求項１０ないし１２のいずれかの高蓄光発光材の製造方法。

１４．透明性母材の粘度は１Ｐａ・ｓ以上（２０℃）であることを特徴とする請求項１０ないし１３のいずれかの高蓄光発光材の製造方法。

１５．透明性母材は樹脂またはガラスもしくはその両者であることを特徴とする請求項１０ないし１４のいずれかの高蓄光発光材の製造方法。

１６．蓄光発光性顔料成分の平均粒径が１０～２０００μｍの範囲であることを特徴とする請求項１０ないし１５のいずれかの高蓄光発光材の製造方法。

１７．透明性母材の割合が７～９５重量％の範囲であることを特徴とする請求項１０ないし１６のいずれかの高蓄光発光材の製造方法。

１８．蓄光発光性顔料成分（Ａ）と他の顔料成分（Ｂ）との重量配合比がＢ／Ａとして３．０以下であることを特徴とする請求項１０ないし１７のいずれかの高蓄光発光材の製造方法。

１９．透明性母材（Ｃ）と透明性骨材（Ｄ）との重量配合比がＤ／Ｃとして０．１～６の範囲であることを特徴とする請求項１０ないし



18のいずれかの高蓄光発光材の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP02/13819

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09K11/00, C09K11/08, C03C14/00, C04B14/22, C04B14/30,  
C04B14/36, C04B16/04, C04B20/00, C04B26/00, C08L33/04//  
C04B111:80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09K11/00-C09K11/89, C03C14/00, C04B14/00-14/48,  
C04B16/0416/10, C04B20/00, C04B22/06, C04B26/00-26/32,  
C08L33/00-33/26, C08K3/00-3/40, C04B111:80

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 60-137862 A (Kyowa Gas Chemical Industry Co., Ltd.), 22 July, 1985 (22.07.85), Claims; page 2, upper right column, line 2 to page 3, upper left column, line 9 (Family: none)	1,3-15,17-19 2,16
X Y	JP 60-55051 A (Kyowa Gas Chemical Industry Co., Ltd.), 29 March, 1985 (29.03.85), Claims; page 2, upper left column, line 5; page 2, lower left column, lines 14 to 18; examples (Family: none)	1,3-15,17-19 2,16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family.

Date of the actual completion of the international search  
29 January, 2003 (29.01.03)

Date of mailing of the international search report  
12 February, 2003 (12.02.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP02/13819

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-11324 A (Kuraray Co., Ltd.), 16 January, 2001 (16.01.01), Claims; Par. No. [0013]; example 1 (Family: none)	1, 3-15, 17-19 2, 16
X Y	JP 61-120804 A (Fukuvi Chemical Industry Co., Ltd.), 07 June, 1986 (07.06.86), Claims; page 3, upper right column, lines 15 to 18; example 1 (Family: none)	1, 3-15, 17-19 2, 16
Y	JP 11-158205 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 June, 1999 (15.06.99), Claims 1, 10; Par. Nos. [0004], [0007]; examples (Family: none)	2, 16
A	JP 9-40944 A (Seiko Instruments Inc.), 10 February, 1997 (10.02.97), Claims 1 (Family: none)	6, 7

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C09K11/00, C09K11/08, C03C14/00, C04B14/22, C04B14/30, C04B14/36, C04B16/04, C04B20/00, C04B26/00, C08L33/04 // C04B111:80

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C09K11/00-C09K11/89, C03C14/00, C04B14/00-14/48, C04B16/0416/10, C04B20/00, C04B22/06, C04B26/00-26/32, C08L33/00-33/26, C08K3/00-3/40, C04B111:80

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 60-137862 A(協和ケミカル化学工業株式会社)1985.07.22 特許請求の範囲、第2頁右上欄第2行~第3頁左上欄第9行 (ファミリーなし)	1, 3-15, 17-19 2, 16
X Y	JP 60-55051 A(協和ケミカル化学工業株式会社)1985.03.29 特許請求の範囲、第2頁左上欄第5行、第2頁左下欄14~18行 実施例 (ファミリーなし)	1, 3-15, 17-19 2, 16
X	JP 2001-11324 A(株式会社クレハ)2001.01.16 特許請求の範囲、段落0013、実施例1 (ファミリーなし)	1, 3-15, 17-19 2, 16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.01.03

国際調査報告の発送日

12.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4V

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 61-120804 A(フジ化学工業株式会社)1986. 06. 07 特許請求の範囲、第3頁右上欄第15～18行、実施例1 (ファミリーなし)	1, 3-15, 17-19 2, 16
Y	JP 11-158205 A(住友化学工業株式会社)1999. 06. 15 請求項1, 10、段落0004、0007、実施例 (ファミリーなし)	2, 16
A	JP 9-40944 A(セイ電子工業株式会社)1997. 02. 10 請求項1 (ファミリーなし)	6, 7